

METHOD FOR MANUFACTURING POLYMER FOR PHOTORESIST

Patent number: JP2003221403
Publication date: 2003-08-05
Inventor: TSUTSUMI KIYOHARU
Applicant: DAICEL CHEM
Classification:
- international: C08F2/00; C08F20/10; G03F7/039; H01L21/027
- european:
Application number: JP20020020618 20020129
Priority number(s): JP20020020618 20020129

Abstract of JP2003221403

<P>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a polymer stably for a photoresist, which has a desired molecular weight. <P>SOLUTION: A mixture solution (A) composed of a monomer component at least comprising a monomer having a functional group for becoming alkali- soluble when decomposed by an acid as well as a polymerizable functional group, a radical polymerization initiator, and a solvent, is added dropwise to a solvent (B) in a reactor vessel heated to a polymerization temperature for performing polymerization. Radical scavengers are removed from at least one of the mixture solution (A) and the solvent (B) prior to the polymerization. Oxygen is an example of the radical scavengers. <P>COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-221403
(P2003-221403A)

(43) 公開日 平成15年8月5日 (2003.8.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	A 2 H 0 2 5
			Z 4 J 0 1 1
			4 J 1 0 0
20/10		20/10	
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
		審査請求 未請求 請求項の数 8	O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-20618(P2002-20618)

(22) 出願日 平成14年1月29日 (2002.1.29)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 堤 聖晴

兵庫県姫路市網干区新在家940

(74) 代理人 100101362

弁理士 後藤 幸久

Fターム(参考) 2H025 AD03 BE00 BC00 BJ10

4J011 AC05 BB01 BB02 BB12

4J100 AL08P BA03P BA11P BA15P

BA20P BC09P BC53P CA01

CA03 FA03 FA27 FA41 JA38

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用高分子化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 所望の分子量を有するポリマーを安定に製造することのできるフォトレジスト用高分子化合物の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法は、酸により分解してアルカリ可溶となる官能基と重合性官能基を有する単量体を少なくとも含む単量体成分と、ラジカル重合開始剤と、溶剤とからなる混合溶液 (A) を、重合温度に加熱した反応容器内の溶剤 (B) 中に滴下して重合させる方法であって、前記混合溶液 (A) 及び溶剤 (B) の少なくとも一方から重合前に予めラジカル捕捉性物質を除去する工程を含む。ラジカル捕捉性物質には酸素などが含まれる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸により分解してアルカリ可溶となる官能基と重合性官能基を有する単量体を少なくとも含む単量体成分と、ラジカル重合開始剤と、溶剤とからなる混合溶液（A）を、重合温度に加熱した反応容器内の溶剤（B）中に滴下して重合させるフォトレジスト用高分子化合物の製造方法であって、前記混合溶液（A）及び溶剤（B）の少なくとも一方から重合前に予めラジカル捕捉性物質を除去する工程を含むフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項2】 ラジカル捕捉性物質が酸素である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

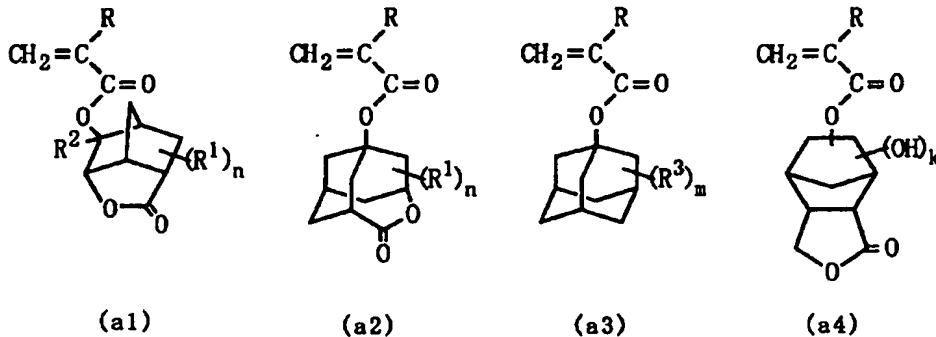
【請求項3】 (i) 不活性ガスを混合溶液（A）及び／又は溶剤（B）中に吹き込んで液中の酸素を除去する工程、(ii) 混合溶液（A）を入れた容器内及び／又は溶剤（B）を入れた反応容器内を減圧にして酸素を除去したのち不活性ガスを導入する操作を1回以上行う工

*程、(iii) 混合溶液（A）を入れた容器内及び／又は溶剤（B）を入れた反応容器内を不活性ガス雰囲気下に0.5時間以上保持することにより液中の酸素を減少させる工程、及び(iv) 不活性ガス雰囲気下で混合溶液（A）及び／又は溶剤（B）を煮沸させることにより液中の酸素を除去する工程から選択された少なくとも1つの工程を含む請求項2記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項4】 (a) 極性官能基と重合性官能基を有する単量体を含有する単量体成分を重合に供する請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項5】 極性官能基と重合性官能基を有する単量体（a）が、下記式（a1）、（a2）、（a3）及び（a4）で表される（メタ）アクリル酸エステルモノマーから選択された少なくとも1種の単量体である請求項4記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【化1】

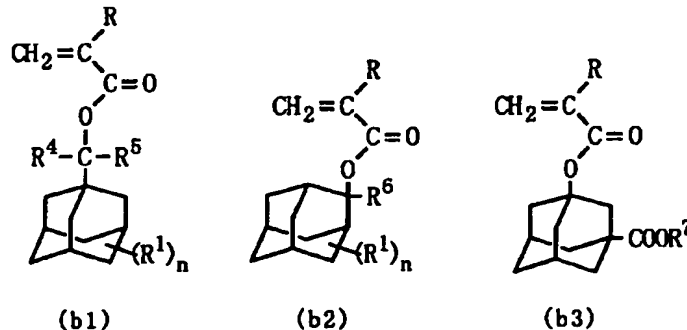


（式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、R¹は環に結合した置換基であって、メチル基、ヒドロキシル基、オキシ基又は（メタ）アクリロイルオキシ基を示し、R²は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、R³は環に結合した置換基であって、メチル基、ヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル基を示す。nは0～3の整数、mは1～3の整数を示す。m個のR³のうち少なくとも1つはヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル※

※基である。kは環に結合しているヒドロキシル基の個数を意味し、0又は1を示す）

【請求項6】 酸により分解してアルカリ可溶となる官能基と重合性官能基を有する単量体が、下記式（b1）、（b2）及び（b3）で表される（メタ）アクリル酸エステルモノマーから選択された少なくとも1種である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【化2】



（式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、R¹は環に結合した置換基であって、メチル基、ヒドロキシル基、オキシ基又は（メタ）アクリロイルオキシ基を示し、R

※は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、R³はメチル基又はエチル基を示し、R⁵はメチル基又はエチル基を示す。nは0～3の整数を示す。R⁷はt-ブチル

基、テトラヒドロフラニル基又はテトラヒドロピラニル基を示す)

【請求項7】 請求項1～6の何れかの項に記載されたフォトレジスト用高分子化合物の製造方法により製造されたフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項8】 請求項7記載のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤を少なくとも含有するフォトレジスト用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の微細加工などに用いるフォトレジスト用樹脂組成物の調製に有用なフォトレジスト用高分子化合物の製造方法、該製造方法により得られるフォトレジスト用高分子化合物、及び前記フォトレジスト用高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造工程で用いられるポジ型フォトレジストは、光照射により照射部がアルカリ可溶性に変化する性質、シリコンウエハーへの密着性、プラズマエッチング耐性、用いる光に対する透明性等の特性を兼ね備えていなくてはならない。該ポジ型フォトレジストは、一般に、主剤であるポリマーと、光酸化剤と、上記特性を調整するための数種の添加剤を含む溶液として用いられる。一方、半導体の製造に用いられるリソグラフィの露光光源は、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレーザーが有望視されている。このArFエキシマレーザー露光機に用いられるレジスト用ポリマーとして、基板に対する密着性の高いラクトン骨格を含む繰り返し単位や、エッチング耐性に優れた脂環式炭化水素骨格を含む繰り返し単位を有するポリマーが種々提案されている。

【0003】これらのポリマーは、通常、モノマー混合物を重合した後、重合溶液を沈殿操作に付すことにより単離されている。しかし、モノマー重合時において、所望する分子量のポリマーが得られなかったり、単量体組成、開始剤の種類や量、重合温度等の条件を同一に設定しても、得られるポリマーの分子量が製造ロットごとに大きく異なったりして、所望の分子量を有するポリマーを安定に製造できないという問題があった。このようにポリマーの分子量のバラツキが大きいと、該ポリマーを溶解したレジスト（フォトレジスト用樹脂組成物）の粘度が一定せず、その結果、スピンコートでの膜厚に影響が出て、所望のパターンを精度よく安定に形成できないという問題が生じる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的

は、所望の分子量を有するポリマーを安定に製造することのできるフォトレジスト用高分子化合物の製造方法と、この製造法により得られるフォトレジスト用高分子化合物及び該フォトレジスト用高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

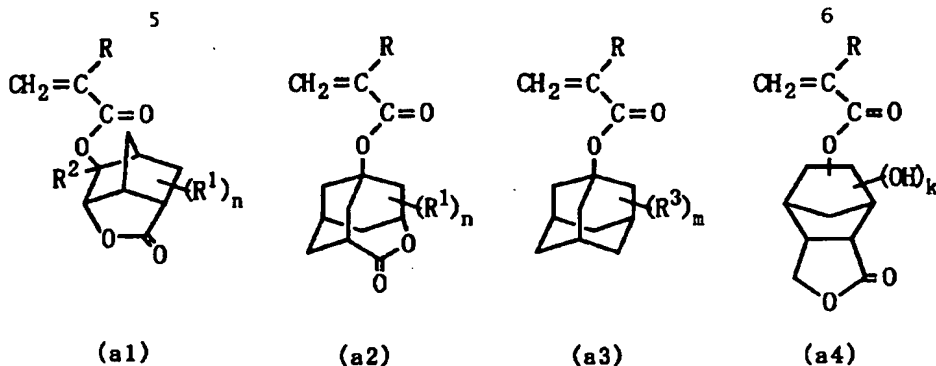
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、単量体成分とラジカル重合開始剤と溶剤とからなる混合溶液を重合温度に加熱した反応容器内の溶剤中に滴下して重合体を製造する際、前記混合溶液及び反応容器内の溶剤の少なくとも一方から予めラジカル捕捉性物質を除去する工程を設けると、重合により得られるポリマーの分子量のバラツキを抑制でき、所望の分子量を有する一定品質のポリマーを安定して供給できることを見だし、本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明は、酸により分解してアルカリ可溶となる官能基と重合性官能基を有する単量体を少なくとも含む単量体成分と、ラジカル重合開始剤と、溶剤とからなる混合溶液（A）を、重合温度に加熱した反応容器内の溶剤（B）中に滴下して重合させるフォトレジスト用高分子化合物の製造方法であって、前記混合溶液（A）及び溶剤（B）の少なくとも一方から重合前に予めラジカル捕捉性物質を除去する工程を含むフォトレジスト用高分子化合物の製造方法を提供する。前記ラジカル捕捉性物質には、例えば酸素などが含まれる。

【0007】この製造方法は、（i）不活性ガスを混合溶液（A）及び／又は溶剤（B）中に吹き込んで液中の酸素を除去する工程、（ii）混合溶液（A）を入れた容器内及び／又は溶剤（B）を入れた反応容器内を減圧にして酸素を除去したのち不活性ガスを導入する操作を1回以上行う工程、（iii）混合溶液（A）を入れた容器内及び／又は溶剤（B）を入れた反応容器内を不活性ガス雰囲気下に0.5時間以上保持することにより液中の酸素を減少させる工程、及び（iv）不活性ガス雰囲気下で混合溶液（A）及び／又は溶剤（B）を煮沸させることにより液中の酸素を除去する工程から選択された少なくとも1つの工程を含んでもよい。

【0008】重合に供する単量体成分中に、（a）極性官能基と重合性官能基を有する単量体が含まれていてもよい。前記極性官能基と重合性官能基を有する単量体（a）は、下記式（a1）、（a2）、（a3）及び（a4）で表される（メタ）アクリル酸エステルモノマーから選択された少なくとも1種の単量体であってもよい。

【化3】

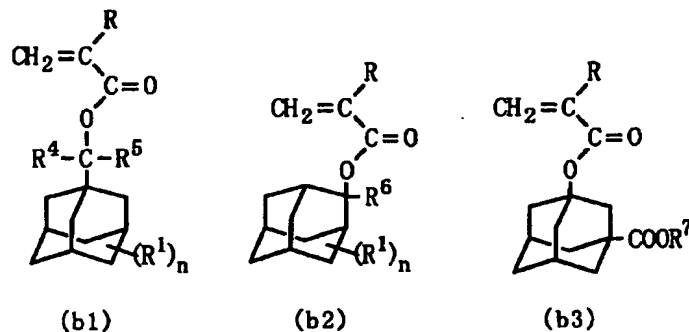


(式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、R¹は環に結合した置換基であって、メチル基、ヒドロキシル基、オキシ基又は(メタ)アクリロイルオキシ基を示し、R²は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、R³は環に結合した置換基であって、メチル基、ヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル基を示す。nは0～3の整数、mは1～3の整数を示す。m個のR³のうち少なくとも1つはヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル*

*基である。kは環に結合しているヒドロキシル基の個数を意味し、0又は1を示す)

【0009】また、酸により分解してアルカリ可溶となる官能基と重合性官能基を有する単量体は、下記式(b1)、(b2)及び(b3)で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーから選択された少なくとも1種であってもよい。

【化4】



(式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、R¹は環に結合した置換基であって、メチル基、ヒドロキシル基、オキシ基又は(メタ)アクリロイルオキシ基を示し、R⁴は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、R⁵はメチル基又はエチル基を示し、R⁶はメチル基又はエチル基を示す。nは0～3の整数を示す。R⁷はt-ブチル基、テトラヒドロフラン基又はテトラヒドロピラニル基を示す)

【0010】本発明は、また、上記フォトレジスト用高分子化合物の製造方法により製造されたフォトレジスト用高分子化合物を提供する。

【0011】本発明は、さらに、上記フォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤を少なくとも含有するフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法では、酸により分解してアルカリ可溶となる官能基と重合性官能基を有する単量体を少なくとも含む単量体成分と、ラジカル重合開始剤と、溶剤とからなる混合溶液(A)を、重合温度に加熱した反応容器

内の溶剤(B)中に滴下して重合体を得る。

【0013】重合に供する単量体成分中には、前記極性官能基と重合性官能基を有する単量体(a)と、酸により分解してアルカリ可溶となる官能基と重合性官能基を有する単量体(b)とが含まれているのが好ましい。

【0014】[極性官能基と重合性官能基を有する単量体(a)]極性官能基と重合性官能基を有する単量体(a)は、ポリマーとしたとき、基板に対する密着性、及びアルカリ現像液との濡れ性、親和性を付与する構造単位として機能する。この単量体(a)は1種又は2種以上組み合わせ使用できる。この単量体(a)において、極性官能基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキシ基、エステル基(ラク톤環を含む)などが挙げられる。重合性官能基としては、例えばエチレン性二重結合が含まれる。

【0015】極性官能基と重合性官能基を有する単量体(a)は脂環式骨格を有していてもよい。脂環式骨格を有する単量体は、ポリマーに耐エッチング性を付与することができる。このような単量体において、前記極性官能基は脂環式骨格に直接又は適当な連結基(例えば、ア

ルキレン基など)を介して結合(又は縮合)していてもよい。また、重合性官能基は脂環式骨格内に存在していてもよく、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基やエステル結合などの連結基を介して脂環式骨格に結合していてもよい。

【0016】脂環式骨格を構成する炭化水素環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環などの単環；ノルボルナン環、ノルボルネン環、イソボルナン環、アダマンタン環などの多環(橋かけ環)が挙げられる。また、極性官能基としてのラクトン環が脂環式骨格に縮合した環として、例えば、3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{1,4}]ノナン-2-オン環(=2-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{1,4}]ノナン-3-オン環)、3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{1,4}]ウンデカン-2-オン環などが挙げられる。

【0017】極性官能基と重合性官能基を有する単量体(a)には、例えば、前記式(a1)、(a2)、(a3)又は(a4)で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーなどが含まれる。式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、R¹は環に結合した置換基であって、メチル基、ヒドロキシル基、オキシ基又は(メタ)アクリロイルオキシ基を示し、R²は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、R³は環に結合した置換基であって、メチル基、ヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル基を示す。nは0~3の整数、mは1~3の整数を示す。m個のR³のうち少なくとも1つはヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル基である。n個のR³は、同一の基であってもよく、互いに異なる基であってもよい。kは0又は1である。

【0018】式(a1)で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーの代表的な例として、例えば、5-アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{1,4}]ノナン-2-オン(=9-アクリロイルオキシ-2-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{1,4}]ノナン-3-オン)、5-メタクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{1,4}]ノナン-2-オン

(=9-メタクリロイルオキシ-2-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{1,4}]ノナン-3-オン)などが挙げられる。

【0019】式(a2)で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーの代表的な例として、例えば、6-アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{1,4}]ウンデカン-2-オン、6-メタクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{1,4}]ウンデカン-2-オンなどが挙げられる。

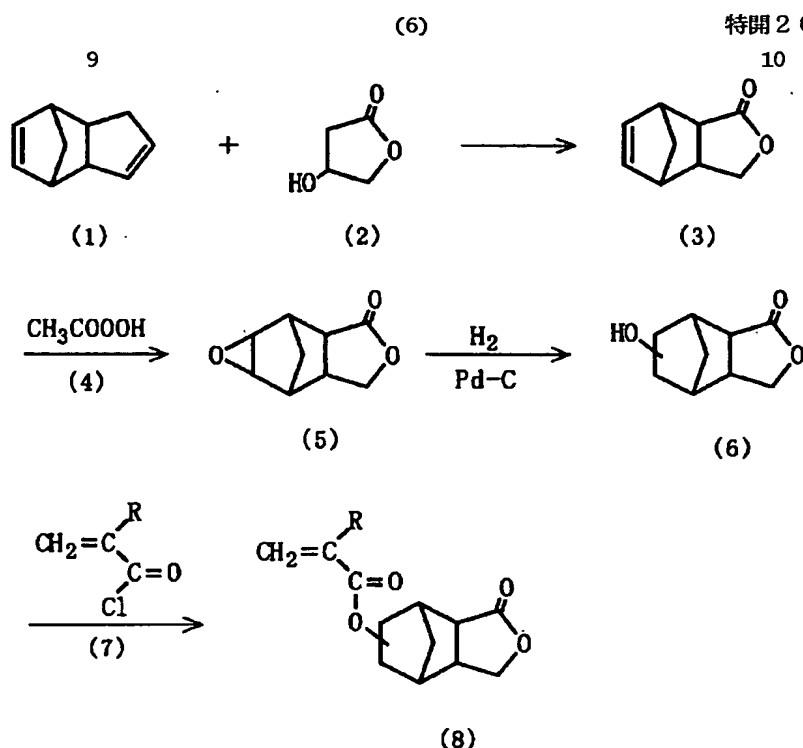
10 【0020】式(a3)で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーの代表的な例として、例えば、1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン、1-アクリロイルオキシ-3,5-ジヒドロキシアダマンタン、1,3-ジヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシアダマンタン、1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-5,7-ジメチルアダマンタン、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシ-5,7-ジメチルアダマンタン、1-アクリロイルオキシ-4-オキソアダマンタン、1-メタクリロイルオキシ-4-オキソアダマンタンなどが挙げられる。

20 【0021】式(a4)で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーの代表的な例として、8-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,5}]デカン-5-オン、9-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,5}]デカン-5-オン、8-(メタ)アクリロイルオキシ-9-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,5}]デカン-5-オン、9-(メタ)アクリロイルオキシ-8-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,5}]デカン-5-オンなどが挙げられる。

30 【0022】式(a4)で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーのうち、k=0である化合物は、下記の反応工程式に従って得ることができる。

【0023】

【化5】



(式中、Rは前記に同じ)

【0024】すなわち、式(1)で表されるジシクロペンタジェンと式(2)で表されるβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンとを反応させて、式(3)で表される4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-エン-5-オンとし、これに式(4)で表される過酢酸等の過酸を反応させて、式(5)で表される8,9-エポキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3-オンを製造し、次いでこれをPd-C等の水素化触媒の存在下、水素により還元して、式(6)で表される8(又は9)-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-5-オンを得、これに式(7)で表される(メタ)アクリル酸クロリドなどの(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体とを反応させることにより、式(8)で表される8(又は9)-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-5-オンを製造することができる。

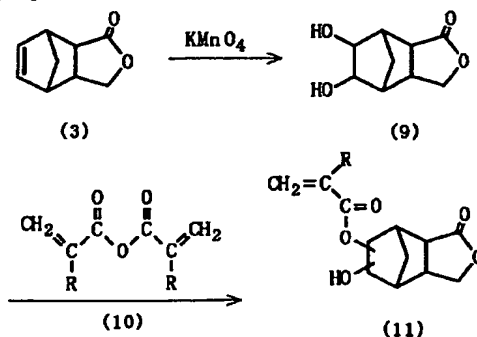
【0025】式(1)で表されるジシクロペンタジェンと式(2)で表されるβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンとの反応は、溶媒の存在下又は不存在下、100~250℃程度の温度で行われる。式(3)で表される化合物と過酸との反応は、酢酸エチル等の適当な溶媒中、-20℃~100℃程度の温度で行われる。式(5)で表される化合物の還元反応は、メタノール等の適当な溶媒中、0~100℃程度の温度で行われる。式(6)で表される化合物と(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体との反応は、ジクロロエタン等の適当な溶媒中又は無溶媒下、トリエチルアミンなどの塩基の存在下、-1

0℃~80℃程度の温度で行われる。生成した式(8)で表される化合物は、蒸留、晶析、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により分離精製できる。

【0026】式(a4)で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーのうち、k=1である化合物は、下記の反応工程式に従って得ることができる。

【0027】

【化6】



(式中、Rは前記に同じ)

【0028】すなわち、式(3)で表される4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-エン-5-オンを過マンガン酸カリウム等の酸化剤と反応させて式(9)で表される8,9-ジヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-5-オンを得、これに式(10)で表される(メタ)アクリル酸無水物などの(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体とを反応させることにより、式(11)で表される8(又は9)-ヒドロキシ-9(又は8)-(メタ)アクリロイ

ルオキシ-4-オキサトリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン-5-オンを製造することができる。生成した式(11)で表される化合物は、蒸留、晶析、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により分離精製できる。

【0029】極性官能基と重合性官能基を有する単量体(a)の他の例として、例えば、ラクトン環にメチル基を1~5個有していてもよい α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0030】〔酸により分解してアルカリ可溶となる官能基と重合性官能基を有する単量体(b)〕酸により分解してアルカリ可溶となる官能基と重合性官能基を有する単量体(b)は、ポリマーとしたとき、アルカリ可溶性(酸脱離性)を付与する構造単位として機能する。この単量体(b)は1種又は2種以上組み合わせて使用できる。この単量体(b)において、酸により分解してアルカリ可溶となる官能基としては、カルボン酸の第3級アルコールエステル基などが挙げられる。酸により分解してアルカリ可溶となる官能基は重合性官能基に直接又は連結基(例えば、アルキレン基など)を介して結合していてもよい。重合性官能基としては、例えばエチレン性二重結合が含まれる。

【0031】前記単量体(b)は脂環式骨格を有していてもよい。脂環式骨格を有する単量体は、ポリマーに耐エッチング性を付与できる。この場合、酸により分解してアルカリ可溶となる官能基は脂環式骨格に直接又は連結基(例えば、アルキレン基など)を介して結合していてもよい。また、重合性官能基は脂環式骨格内に存在していてもよく、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基やエステル結合などの連結基を介して脂環式骨格に結合していてもよい。

【0032】前記脂環式骨格を構成する炭化水素環として、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環などの単環；ノルボルナン環、ノルボルネン環、イソボルナン環、アダマンタン環などの多環(橋かけ環)が挙げられる。

【0033】酸により分解してアルカリ可溶となる官能基と重合性官能基を有する単量体(b)には、例えば、前記式(b1)、(b2)又は(b3)で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーなどが含まれる。式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、R¹は環に結合した置換基であって、メチル基、ヒドロキシ基、オキシ基又は(メタ)アクリロイルオキシ基を示し、R²は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、R³はメチル基又はエチル基を示し、R⁴はメチル基又はエチル基を示す。nは0~3の整数を示す。n個のR¹は、同一の基であってもよく、互いに異なる基であってもよい。R⁷はt-ブチル基、テトラヒドロフラニル基又はテトラヒドロピラニル基を示す。

【0034】式(b1)で表される(メタ)アクリル酸エ

ステルモノマーの代表的な例として、例えば、1-(1-アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン、1-(1-アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)-3,5-ジメチルアダマンタン、1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン、1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル)-3,5-ジメチルアダマンタン等が挙げられる。

【0035】式(b2)で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーの代表的な例として、例えば、2-アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、2-アクリロイルオキシ-2,5,7-トリメチルアダマンタン、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、2-メタクリロイルオキシ-2,5,7-トリメチルアダマンタン等が挙げられる。

【0036】式(b3)で表される(メタ)アクリル酸エステルモノマーの代表的な例として、例えば、1-t-ブトキシカルボニル-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-(2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニル)-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタンなどが挙げられる。

【0037】酸により分解してアルカリ可溶となる官能基と重合性官能基を有する単量体(b)の他の例として、例えば、ラクトン環にメチル基を1~5個有していてもよい β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフラニル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0038】本発明では、単量体成分として、前記単量体(a)及び単量体(b)以外の成分を用いることができる。このような単量体としては、フォトレジスト用高分子化合物の構成単量体として使用される化合物、例えば、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸などのカルボキシル基又は酸無水物基を有する単量体；ノルボルネンなどの環内にエチレン性二重結合を有する環式単量体などが挙げられる。

【0039】混合溶液(A)を構成する重合開始剤及び溶剤、反応容器内の溶剤(B)としては、特に限定されず、フォトレジスト用高分子化合物を合成する際に通常用いられる重合開始剤及び溶剤の中から、単量体の種類等に応じて適宜選択して使用できる。

【0040】重合開始剤の代表的な例として、N,N'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレートなどのアゾ系重合開始剤、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどのパーオキシエステル系重合開始剤、メチルエチルケトンパーオキシサイドなどのケトンパーオキシサイド系重合開始剤、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチル

シクロヘキサンなどのパーオキシケタール系重合開始剤、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイドなどのヒドロパーオキサイド系重合開始剤、イソブチルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド系重合開始剤、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート系重合開始剤などが挙げられる。

【0041】混合溶液(A)を構成する溶剤及び溶剤(B)としては、例えば、エーテル(ジエチルエーテル等の鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、グリコールエーテル類、グリコールエーテルエステル類など)、エステル(酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチルなど)、ラクトン(γ-ブチロラクトンなど)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、アミド(N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなど)、スルホキシド(ジメチルスルホキシドなど)、アルコール(メタノール、エタノール、プロパノールなど)、炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素など)、これらの混合溶媒などが挙げられる。混合溶液(A)を構成する溶剤と溶剤(B)は同一であっても異なってもよい。

【0042】混合溶液(A)中の単量体成分の含有量は、特に制限はないが、一般には5~70重量%程度、好ましくは10~40重量%程度である。また、混合溶液(A)中のラジカル重合開始剤の含有量は、例えば0.1~15重量%程度、好ましくは0.5~5重量%程度である。

【0043】本発明のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法の重要な特徴は、重合前に、前記混合溶液(A)及び反応容器内の溶剤(B)の少なくとも一方(好ましくは両方)から予めラジカル捕捉性物質を除去する工程を設ける点にある。このような工程を設けることにより、所望する分子量(例えば重量平均分子量)のポリマーを得ることができることに加え、生成するポリマーの分子量の製造ロットごとのバラツキを顕著に抑えることができ、一定品質のポリマーを安定に製造することができる。特に、少なくとも前記混合溶液(A)からラジカル捕捉性物質を除去する工程を設けるのが好ましい。なお、目標とするポリマー分子量(例えば重量平均分子量)は、単量体組成、混合溶液(A)中の単量体濃度、ラジカル開始剤の量、混合溶液(A)の滴下速度及び重合温度を定めることにより設定できる。

【0044】ラジカル捕捉性物質としては、例えば、酸素、重合禁止剤などが挙げられる。ラジカル捕捉性物質としての酸素を除去するための好ましい工程として、例えば、(i)不活性ガスを混合溶液(A)及び/又は溶剤(B)中に吹き込んで(例えば5分~1時間程度)、

液中の酸素を除去する工程、(ii)混合溶液(A)を入れた容器内及び/又は溶剤(B)を入れた反応容器内を減圧にして酸素を除去したのち不活性ガスを導入する操作を1回以上(例えば、1~5回程度)、好ましくは2回以上(例えば、2~5回程度)行う工程、(iii)混合溶液(A)を入れた容器内及び/又は溶剤(B)を入れた反応容器内を不活性ガス雰囲気下に0.5時間以上(例えば、0.5時間~1日程度)、好ましくは0.75時間以上(例えば、0.75時間~1日程度)、さらに好ましくは1時間以上(例えば、1時間~1日程度)保持することにより液中の酸素を減少させる工程、及び(iv)不活性ガス雰囲気下で混合溶液(A)及び/又は溶剤(B)を煮沸させることにより液中の酸素を除去する工程などが挙げられる。これらの工程は2以上組み合わせてもよい。なお、前記(iii)の工程では、液中酸素の除去効率を高めるため、不活性ガスを流通させたり、液を攪拌するのが好ましい。上記不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴンなどが挙げられる。

【0045】ラジカル捕捉性物質が固体又は液体である場合には、混合溶液(A)若しくはその構成成分又は溶剤(B)を蒸留に付して、該ラジカル捕捉性物質を蒸留残渣として又は1留分として除去することもできる。

【0046】ラジカル捕捉性物質を除去した後は、通常の滴下重合法によりポリマーを得ることができる。重合温度は、単量体組成やラジカル開始剤の種類等に応じて適宜選択できるが、一般には30~150℃程度である。

【0047】生成したポリマーは、例えば、沈殿、再沈殿などにより分離精製できる。沈殿又は再沈殿操作の際に用いる溶媒(沈殿又は再沈殿溶媒)としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、例えば、炭化水素(ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素)、ハロゲン化炭化水素(塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素など)、ニトロ化合物(ニトロメタン、ニトロエタンなど)、ニトリル(アセトニトリル、ベンゾニトリルなど)、エーテル(ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなど)、エステル(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、カーボネート(ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど)、アルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなど)、カルボン酸(酢酸など)、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の

中から適宜選択して使用できる。

【0048】こうして得られるポリマーは所望の分子量を有しており、製造ロットごとの分子量のバラツキも極めて小さい。そのため、このポリマーをフォトレジスト用樹脂組成物の構成成分として用いると、該樹脂組成物の粘度も一定し、スピンコートでの膜厚も所定の厚みとなり、その結果、所望するパターンを精度よく安定して得ることができる。従って、感度等の性能も安定して得られる。なお、重合前に予めラジカル捕捉性物質を除去する工程を設けない場合には、ラジカル捕捉性物質（例えば酸素など）がラジカル重合開始剤を消費して、実質上モノマーに対するラジカル重合開始剤の使用比が小さくなり、分子量が設定値より大きくなるとともに、ラジカル捕捉性物質の含有量により生成するポリマーの分子量が変動するため、製造ロットごとのポリマー分子量のバラツキが大きくなるものと推察される。

【0049】本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、上記製造方法により製造されたフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含有している。

【0050】光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）、スルホニウム塩（例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど）、スルホン酸エステル〔例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1, 2, 3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1, 3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど〕、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0051】光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各モノマー単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記高分子化合物100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは2~20重量部程度の範囲から選択できる。

【0052】溶媒としては、例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルピトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒などを使用できる。フォトレジスト用樹脂組成物は、上記成分のほか、必要に応じて、アルカリ可溶性樹脂

（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）等を含んでいてもよい。

【0053】フォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

【0054】基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、スピンコート、ディップコート、ローラコートなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1~20 μ m、好ましくは0.3~2 μ m程度である。

【0055】露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば1~1000mJ/cm²、好ましくは10~500mJ/cm²程度である。

【0056】光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えば前記高分子化合物のアルカリ可溶性機能を有するユニットのカルボキシル基等の保護基（脱離性基）が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

【0057】

【発明の効果】本発明のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法によれば、所望の分子量を有するポリマーを安定に製造することができる。従って、この高分子化合物をフォトレジスト用樹脂組成物の構成ポリマーとして用いることにより、所望するパターンを精度よく安定して形成することができる。

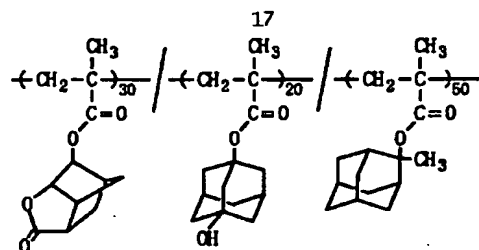
【0058】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、構造式中の括弧の右下の数字は該モノマー単位（繰り返し単位）のモル%を示す。

【0059】実施例1

下記構造のフォトレジスト用高分子化合物（目標重量平均分子量：8500）の製造

【化7】



3方コックを備えた300mlの丸底フラスコに5-メ
タクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ〔4.2.
1.0^{1,8}〕ノナン-2-オン14.43g(65.0
ミリモル)、3-ヒドロキシ-1-メタクリロイルオキ
シアダマンタン10.23g(43.3ミリモル)、2-
メチル-2-メタクリロイルオキシアダマンタン2
5.34g(108.3ミリモル)、及び開始剤(和光
純薬工業(株)製、商品名「V601」)3.35gを
入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ
ート137gに溶解させた。続いて、フラスコ内を30
mmHgに減圧した後、乾燥窒素で常圧に戻す操作を3
回繰り返した後、フラスコを氷水で10~20℃に維持
した。別に、還流管、攪拌子、3方コックを備えた50
0ml丸底フラスコにプロピレングリコールモノメチル
エーテルアセテート110gを入れ、内部を乾燥窒素置
換した。これを75℃に保ち、上記の冷却したモノマー
/開始剤混合溶液を、攪拌しながら窒素雰囲気下6時間
かけて滴下し、滴下終了後、さらに2時間攪拌を続け
た。反応終了後のフラスコを氷水で冷却し、反応液の一
部をテトラヒドロフランで希釈してGPC分析に付し
た。その結果、得られたポリマーの重量平均分子量は8
500であった。

【0060】実施例2

実施例1と同様の構造を有するフォトレジスト用高分子
化合物(目標重量平均分子量:8500)の製造
3方コックを備えた300mlの丸底フラスコに5-メ
タクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ〔4.2.
1.0^{1,8}〕ノナン-2-オン14.43g(65.0
ミリモル)、3-ヒドロキシ-1-メタクリロイルオキ
シアダマンタン10.23g(43.3ミリモル)、2-
メチル-2-メタクリロイルオキシアダマンタン2
5.34g(108.3ミリモル)、及び開始剤(和光
純薬工業(株)製、商品名「V601」)3.35gを

10

20

30

40

18

入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ
ート137gに溶解させた。続いて、フラスコ内に乾燥
窒素を1時間流通した後、フラスコを氷水で10~20
℃に維持した。別に、還流管、攪拌子、3方コックを備
えた500ml丸底フラスコにプロピレングリコールモ
ノメチルエーテルアセテート110gを入れ、内部を乾
燥窒素置換した。これを75℃に保ち、上記の冷却した
モノマー/開始剤混合溶液を、攪拌しながら窒素雰
囲気下6時間かけて滴下し、滴下終了後、さらに2時間攪
拌を続けた。反応終了後のフラスコを氷水で冷却し、反
応液の一部をテトラヒドロフランで希釈してGPC分析に
付した。その結果、得られたポリマーの重量平均分子
量は8600であった。

【0061】比較例1

実施例1と同様の構造を有するフォトレジスト用高分子
化合物(目標重量平均分子量:8500)の製造
300mlの丸底フラスコに5-メタクリロイルオキシ
-3-オキサトリシクロ〔4.2.1.0^{1,8}〕ノナン
-2-オン14.43g(65.0ミリモル)、3-ヒ
ドロキシ-1-メタクリロイルオキシアダマンタン1
0.23g(43.3ミリモル)、2-メチル-2-メ
タクリロイルオキシアダマンタン25.34g(10
8.3ミリモル)、及び開始剤(和光純薬工業(株)
製、商品名「V601」)3.35gを入れ、プロピレ
ングリコールモノメチルエーテルアセテート137gに
溶解させた。フラスコを氷水で10~20℃に維持し
た。別に、還流管、攪拌子、3方コックを備えた500
ml丸底フラスコにプロピレングリコールモノメチル
エーテルアセテート110gを入れた。これを75℃に保
ち、気相部に窒素を導入すると同時に、上記の冷却した
モノマー/開始剤混合溶液を、攪拌しながら6時間かけ
て滴下し、滴下終了後、さらに2時間攪拌を続けた。反
応終了後のフラスコを氷水で冷却し、反応液の一部をテ
トラヒドロフランで希釈してGPC分析に付した。その
結果、得られたポリマーの重量平均分子量は9300で
あり、目標値(設定値)から大きくずれていた。上記と
同じ操作を繰り返してポリマーを得たところ、得られた
ポリマーの重量平均分子量は8900であり、大きなバ
ラツキが見られた。